

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204110

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

---

(51)Int.Cl.	C08F	2/50
	G02B	1/11
	G02B	3/00
	G03F	7/004
	G03F	7/027
	G03F	7/028
	G03F	7/029

---

(21)Application number : 09-010970

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.01.1997

(72)Inventor : YAMADA KINJI  
KUROSAWA TAKAHIKO

---

### (54) CURABLE COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a curable composition which can be cured (especially by irradiation with light) under low temperature conditions to give a curved product having a high refractive index and excellent transparency by mixing a polymerizable organic compound with a polymerization initiator and a polytitanoxane having a polymerizable unsaturation.

**SOLUTION:** This composition comprises a polymerizable organic compound (A), a polymerization initiator (B) and a polytitanoxane (C) having a polymerizable unsaturation. Component A used is exemplified by a radical- polymerizable organic compound which undergoes a polymerization reaction or a crosslinking reaction in the presence of active radicals, a cationically polymerizable organic compound which undergoes a polymerization or a crosslinking reaction in the presence of active proton species or a reactive oligomer. Component B used is desirably a radical-polymerizable polymerization initiator or a cationic polymerization initiator, and the former is desirable. Component C is a polytitanoxane having a Ti-O-Ti bond, has one or more polymerizable unsaturations and is crosslinked by light irradiation or heating.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204110

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	
G 0 2 B 1/11		G 0 2 B 3/00	Z
		G 0 3 F 7/004	5 2 1
G 0 3 F 7/004	5 2 1	7/027	5 1 1
		7/028	
7/027	5 1 1		
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-10970	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月24日	(72) 発明者	山田 欣司 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	黒澤 孝彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 ① 低温で硬化させることができ、高屈折率で透明性に優れた硬化物を得ることができる硬化性組成物の提供。② 短時間で硬化させることができる硬化性組成物の提供。③ クラックなどの不具合を生じさせることなく厚膜の硬化膜を形成することができる硬化性組成物の提供。

【解決手段】 (A) 重合性有機化合物、(B) 重合開始剤、および(C) 重合性の不飽和基を有するポリタノキサンを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重合性有機化合物、(B) 重合開始剤、および(C) 重合性の不飽和基を有するポリタノキサンを含むことを特徴とする硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物に関し、さらに詳しくは、フィルム状レンズ、反射防止膜などの光学部品の製造に有用な硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フィルム状レンズ、反射防止膜など、薄膜状乃至薄板状の光学部品を製造する方法として、熱硬化性組成物を基材上に塗布し、塗膜を加熱(焼成)して硬化させることが行われている。かかる熱硬化性組成物(コーティング組成物)としては、① ラダー構造のポリタノキサンを有機溶剤に溶解してなる熱硬化性組成物(特開平1-129032号公報参照)、② アルコキシシランの加水分解物とテトラアルコキシチタンの加水分解物とを含有してなる熱硬化性組成物(特開平6-242432号公報参照)、③ アルコキシシランの加水分解物とテトラアルコキシチタンとを含有してなる熱硬化性組成物(特開平6-33000号公報参照)などが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような熱硬化性組成物を用いて薄膜状の光学部品を製造する場合には、塗膜を硬化するために高温で加熱する必要があるため、使用できる基材が制限されており、また、塗膜の硬化に必要な加熱処理時間が長いため、光学部品を効率的に製造することができなかった。具体的には、上記①の組成物の塗膜を硬化させるためには500℃の高温で加熱することが必要とされ、また、上記②～③の組成物の塗膜を硬化させるためには、200℃で30分間以上の加熱処理が必要とされる。さらに、上記のような熱硬化性組成物を用いて、膜厚の大きい光学部品(例えば1μm以上)を形成しようとすると、当該光学部品にクラックなどが生じることがある。

【0004】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、低い温度条件下で硬化(特に光硬化)させることができ、屈折率が高く透明性に優れる硬化物を得ることができる硬化性組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、短い時間で硬化(特に光硬化)させることができ、屈折率が高く透明性に優れる硬化物を効率的に得ることができる硬化性組成物を提供することにある。本発明の第3の目的は、クラックなどの不具合を生じさせることなく膜厚の大きな硬化膜を形成することができる硬化性組成物を提供することにある。本発明の第4の目的は、薄膜状乃至薄板状の光学部品を製造することができる硬化性組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性組成物は、(A) 重合性有機化合物〔以下「(A)成分」ともいう〕、(B) 重合開始剤〔以下「(B)成分」ともいう〕、および(C) 重合性の不飽和基を有するポリタノキサン〔以下「(C)成分」ともいう〕を含むことを特徴とする。

【0006】本発明の硬化性組成物においては、下記の態様が好ましい。

10 【1】(C)成分におけるチタン含量が20重量%以上であること。

【2】(C)成分を構成する不飽和基が不飽和カルボン酸残基であること。

【3】(C)成分を構成する不飽和基中にシロキシ基(≡SiO-)が含まれていること。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

＜(A)成分＞本発明の硬化性組成物を構成する(A)成分としては、活性ラジカルにより重合反応や架橋反応を起こすラジカル重合性有機化合物、活性プロトン種により重合反応や架橋反応を起こすカチオン重合性有機化合物、反応性オリゴマーなどを使用することができる。

【0008】(A)成分として使用されるラジカル重合性有機化合物としては、アクリル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、アミド基含有ビニル化合物など、重合性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物を挙げることができ、これらは単独で、または2種以上組み合わせて(A)成分を構成することができる。これらのうち、硬化速度の大きい組成物を得ることができる観点からアクリル酸エステル化合物が好ましい。

【0009】アクリル酸エステル化合物の具体例としては、例えばフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、臭素化エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレートなどの臭素化アクリレートが挙げられる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾールなどが挙げられる。ビニルエーテル化合物の具体例としては、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレング

リコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテルなどが挙げられる。アミド基含有ビニル化合物の具体例としては、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタムなどが挙げられる。

【0010】ラジカル重合性有機化合物の市販品としては、アロニックスM-101、M-102、M-110、M-111、M-113、M-117、M-210、M-215、M-305、M-309、M-315、M-450、M-5400、M-5700、TO-901、TO-902、TO-1249、TO-1301、TO-1317、TO-1340、TO-756、TO-595、TO-904、TO-905〔以上、東亜合成化学(株)製〕、DPHA〔日本化薬(株)製〕、VR77、VR90〔以上、昭和高分子(株)製〕を挙げることができ、これらのうち、M-101、M-210、M-5400、M-5700、TO-1317、TO-1340、VR77、VR90が特に好ましい。

【0011】(A)成分として使用されるカチオン重合性有機化合物としては、シクロヘキセンオキサイド基やグリシジル基などのエポキシ構造を分子中に有するエポキシ化合物を挙げることができる。かかるエポキシ化合物の具体例としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スビロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノメタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシド、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエ

ーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アミノ油、エポキシ化ポリブタジエンなどが挙げられる。これらのエポキシ化合物は単独で、または2種以上組み合わせて(A)成分を構成することができる。カチオン重合性有機化合物(エポキシ化合物)の市販品としては、セロキサイド2021、2080、エポリードGT-300、400、EHPE〔以上、ダイセル化学(株)製〕、エビコート828〔油化シェル(株)製〕を挙げることができる。

【0012】(A)成分として使用される反応性オリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ビニルエーテル末端オリゴマーなどを挙げることができる。ここに、ポリエステルアクリレートの市販品としては、M-6100、M-6200、M-6250、M-6400、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050〔以上、東亜合成化学(株)製〕を例示することができる。また、ウレタンアクリレートの市販品としては、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600〔以上、東亜合成化学(株)製〕を例示することができる。また、ビニルエーテル末端オリゴマーの市販品としては、VECTOMER2010、2015、2020、4010〔以上、アライドシグナル製〕を例示することができる。これらの市販品のうち、M-6100、M-7100、M-1100、VECTOMER2010、2015、4010が特に好ましい。これらの反応性オリゴマーは、単独で、または2種以上組み合わせて(A)成分を構成することができる。

【0013】最終的に得られる硬化物に高い屈折率を与える観点から、(A)成分である重合性有機化合物(ラジカル重合性有機化合物、カチオン重合性有機化合物、反応性オリゴマー)の屈折率は、1.5以上であることが好ましく、更に好ましくは1.55以上とされる。

【0014】<(B)成分>本発明の硬化性組成物を構成する(B)成分は、光などの放射線または熱により、(A)成分および(C)成分の重合反応・架橋反応を開始させる物質を放出することができる化合物であり、活

性ラジカルを放出するラジカル性重合開始剤および活性プロトン種（活性酸）を放出するカチオン性重合開始剤の中から選ばれ、ラジカル性光開始剤が好ましい。

【0015】（B）成分として使用されるラジカル性重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロアセトフェノン、4, 4'-ジメトキシアセトフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどを例示することができる。ラジカル性重合開始剤の市販品としては、イルガキュア（IRUGACURE）184, 651, 500, 907, CGI1369, CG24-61〔以上、チバガイギー社製〕、LUCIRINE LR8728〔BASF社製〕、DAROCURE1116, 1173〔以上、メルク社製〕、ユベクリルP36〔UCB社製〕、VICURE55〔アクゾ社製〕などが挙げられる。（B）成分として使用されるカチオン性重合開始剤としては、ヘキサフルオロアンチモネート（ $\text{SbF}_6^-$ ）、ヘキサフルオロアルセネート（ $\text{AsF}_6^-$ ）、ヘキサフルオロホスフェート（ $\text{PF}_6^-$ ）、テトラフルオロボレート（ $\text{BF}_4^-$ ）などをカウンターアニオンとして構成されるアリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩を例示することができる。これらの重合開始剤は、単独で、または2種以上のものを組み合わせて（B）成分を構成することができる。

【0016】（C）成分>本発明の硬化性組成物を構成する（C）成分は、 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合を有するポリチタノキサンであって、1または2以上の重合性の不飽和基を有し、光照射または加熱されて架橋するポリチタノキサンである。

【0017】（C）成分として使用されるポリチタノキサンにおけるチタン含量は、得られる硬化物に高い屈折\*

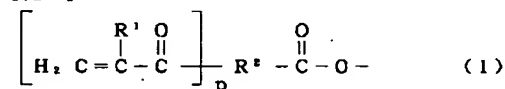
\*率を付与する観点から、20重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは21~48重量%、特に好ましくは24~48重量%とされる。チタン含量が20重量%未満である場合には、最終的に得られる硬化物に高い屈折率を与えることができない。一方、チタン含量が過大であるポリチタノキサンを使用する場合には、最終的に得られる硬化物の透明性が低下することがある。ポリチタノキサンにおけるチタン含量とは、固体状のポリチタノキサン中における含有割合をいい、原子吸光法により定量することができる。

【0018】（C）成分に含まれる重合性の不飽和基としては、不飽和カルボン酸残基、およびシロキシ基（ $\equiv \text{Si}-\text{O}-$ ）を含む不飽和基が好ましい。

【0019】（C）成分を構成する不飽和カルボン酸残基としては、アクリル酸残基（アクリロイルオキシ基）、メタクリル酸残基（メタクリロイルオキシ基）、下記式（1）で表されるような、（メタ）アクリロイル基含有カルボン酸から誘導される基、下記式（2）で表されるような、不飽和基含有ジカルボン酸のハーフエステル（モノエステル）から誘導される基を挙げることができる。

【0020】

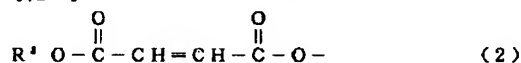
【化1】



【0021】〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を示し、 $p$ は1~5の整数である。 $\text{R}^2$ は、炭素数が1~20である（ $p+1$ ）価の有機基を示す。〕

【0022】

【化2】

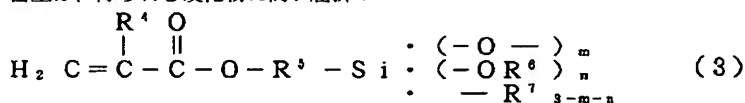


【0023】〔式中、 $\text{R}^3$ は、炭素数が1~10である1価の有機基を示す。〕

【0024】（C）成分を構成するシロキシ基を含む不飽和基としては、下記式（3）で表されるような、不飽和アルコキシシランから誘導される基を挙げることができる。

【0025】

【化3】



【0026】〔式中、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^5$ は炭素数が1~10である2価の有機基を示

し、 $\text{R}^6$ は水素原子または炭素数が1~8である1価の有機基を示し、 $\text{R}^7$ は炭素数が1~6である1価の有機

基を示す。mは1～3の整数、nは0～2の整数である。]

【0027】上記(1)で表される不飽和カルボン酸残基を誘導することのできるアクリロイル基含有カルボン酸としては、(メタ)アクリロイル基含有アルコールと環状酸無水物とのハーフエステル、(メタ)アクリロイル基含有アルコールとジカルボン酸とのハーフエステルなどを挙げることができ、具体的には、コハク酸アクリロキシエチル、コハク酸メタクリロキシエチル、フタル酸アクリロキシエチル、ペンタエリスリトールのコハク酸モノハーフエステルのトリアクリレート、マロン酸アクリロキシエチル、マロン酸メタクリロキシエチル、アジピン酸アクリロキシエチル、アジピン酸メタクリロキシエチルなどを例示することができる。

【0028】上記(2)で表される不飽和カルボン酸残基を誘導することのできる不飽和基含有ジカルボン酸のハーフエステルとしては、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸イソプロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ベンジル、マレイン酸フェニルエチル、マレイン酸フェノキシエチルなどを例示することができる。

【0029】上記式(3)で表されるような基を誘導することのできる不飽和アルコキシシランとしては、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルジメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、アクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルフェニルジメトキシシランなどを例示することができる。

【0030】重合性の不飽和基の含量としては、(C)成分中に含まれているチタン1モルに対して、0.05～0.7モルであることが好ましく、更に好ましくは0.1～0.5モルとされる。不飽和基の含量が過少である場合には、得られる組成物が十分な硬化性を有するものとならず、この含量が過大である場合には、最終的に得られる硬化物が十分に高い屈折率を有するものとならない。

【0031】(C)成分には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジロキシ基、フェニルエトキシ基、フェノキシエトキシ基、ナフチロキシ基など炭素数1～10のアルコキシ基、水酸基など、上記重合性の不飽和基以外の基が含まれていてもよい。これらのうち、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ベンジロキシ基、フェノキシエトキシ基、フェニルエトキシ基が含まれていることが好ましい。

【0032】(C)成分であるポリチタノキサンの合成

方法(不飽和基の導入法)としては、例えば(a)ポリチタノキサンと、不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物とを反応させる方法、(b)テトラアルコキシチタンと、不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物とを反応させ、得られる反応生成物(モノマー)を加水分解および縮合させる方法、

(c)テトラアルコキシチタンと、不飽和基含有アルコキシシランとを縮合反応させる方法、(d)ポリチタノキサンと、不飽和基含有アルコキシシランとを縮合反応させる方法などを挙げることができる。さらに、上記のようにして得られるポリチタノキサンと、テトラアルコキシチタンとを共縮合させたり、上記のようにして得られる2種類のポリチタノキサン同士を共縮合させたりすることもできる。

【0033】これら縮合反応に際して、アルコキシ基含有化合物(テトラアルコキシチタン・不飽和基含有アルコキシシラン)を加水分解するために添加される水の量は、アルコキシ基に対して、通常0.3～1.2当量とされ、好ましくは0.5～1.0当量とされる。また、加水分解を促進する観点から、塩酸、酢酸、トルエンスルホン酸などの酸、アンモニア、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウムなどの塩基を反応系に添加してもよい。また、上記の共縮合を行う場合に、水を添加して加水分解、縮合する方法、水を添加せずに加熱して縮合する方法のいずれを採用してもよい。

【0034】<必須成分の含有量>本発明の硬化性組成物における(A)成分(重合性有機化合物)と(C)成分(ポリチタノキサン)の使用割合としては、「(A)成分:(C)成分(重量)」が、5～70:95～30であることが好ましく、更に好ましくは10～60:90～40、特に好ましくは20～60:80～40とされる。(A)成分の使用割合が過小[(C)成分の使用割合が過大]である場合には、硬化性が低下して硬化時間が長くなる傾向がある。他方、(A)成分の使用割合が過大[(C)成分の使用割合が過小]である場合には、高い屈折率を有する硬化物を得ることが困難となる。

【0035】本発明の硬化性組成物における(B)成分(重合開始剤)の使用量としては、(A)成分と(C)成分との合計100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、更に好ましくは1～10重量部とされる。(B)成分の使用量が過少である場合には、硬化性が低下して硬化時間が長くなったり、十分な機械的強度を有する硬化物が得られなかったりする。他方、(B)成分の使用量が過大である場合には、得られる硬化性組成物により形成される薄膜(硬化膜)の耐久性が低下することがある。

【0036】<任意成分>本発明の硬化性組成物には、上記必須成分と共に各種の任意成分が添加含有されてい

てもよい。かかる任意成分としては、光増感剤、酸化防止剤、光吸収剤、色素、顔料、無機充填剤、ポリマーなどの有機材料などを挙げることができる。ここに、光増感剤としては、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、各種有機色素を例示することができる。光増感剤の市販品としては、ユベクリルP102、103、104、105〔以上、UCB社製〕などが挙げられる。光増感剤の添加量としては、(B)成分100重量部に対して通常1〜500重量部とされる。また、無機充填剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、酸化亜鉛、酸化アンチモンなどを例示することができる。

【0037】<有機溶剤>本発明の硬化性組成物は、通常、必須成分および任意成分を有機溶剤により溶解することにより調製される。かかる有機溶剤としては、必須成分および任意成分を均一に溶解することができるとともに、加熱乾燥により容易に除去できるものであれば特に制限されるものではなく、沸点が50〜220℃のものを好適に用いることができる。好ましい有機溶剤の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；トルエン、キシレンなどの炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチロラクトンなどのエステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエーテル類を挙げることができる。これらのうち、ケトン類、エステル類、炭化水素類が特に好ましい。

【0038】<使用方法>本発明の硬化性組成物は、バーコーター、アプリケーター、スプレー、ロールコーター、ディッピング、スピニングなどを用いて基材上に塗布することができる。本発明の硬化性組成物によれば、形成される塗膜の硬化処理を高温で行う必要がないため、基材の種類も制限されず、ガラス、セラミックス等の無機材料およびポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリエステルなどの透明樹脂材料を使用することができる。

【0039】本発明の硬化性組成物の塗膜（未硬化塗膜）は、放射線、紫外線、可視光線などを照射することによって短い時間（例えば1秒間〜30分間）で硬化される。ここに、光源としては、例えばメタルハライドランプ、水銀灯、ハロゲンランプ、蛍光灯、太陽光、レーザー、電子線などを挙げることができる。なお、光の照射時および／または照射前後において、基材の変形を発生させない範囲で塗膜の加熱処理を行ってもよい。加熱温度としては、樹脂材料よりなる基材を用いる場合には20〜150℃程度とされ、無機材料よりなる基材を用

いる場合には20〜300℃程度とされ、好ましくは20〜150℃程度とされる。

【0040】本発明の硬化性組成物の塗膜に対する光照射の方法としては、① 塗膜全面に照射する方法、② マスクを用いて塗膜の一部に照射する方法、③ レーザーなどにより、ビーム状の光を走査する方法などを挙げることができる。照射部分と未照射部分との溶解性の差を利用してパターンを有する硬化膜（高屈折率膜）を形成することもできる。パターンを有する硬化膜の形成法の一例としては、20〜100℃で加熱処理することにより耐溶剤性を向上させた後、部分的に光照射し、次いで、有機溶剤で現像する方法を挙げることができる。

【0041】本発明の硬化性組成物の光硬化は、通常大気中で実施することができるが、(B)成分としてラジカル性重合開始剤を使用する場合には、酸素によるラジカル種の失活を低減する観点から、窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。

【0042】本発明の硬化性組成物により形成される硬化物は、屈折率が高く、透明性に優れている。かかる硬化物の屈折率としては、ナトリウムD線またはこれに相当する589nmにおける屈折率として、1.65〜2.00とされ、好ましくは1.70〜2.00とされる。このような高屈折率の硬化膜を、例えば多層反射防止膜の高屈折層として利用することにより、十分な反射防止効果が得られる。本発明の硬化性組成物により形成される硬化物は、例えば多層反射防止膜の高屈折率層や液晶ディスプレイのバックライト用プリズムシートなどに好適に使用することができる。

【0043】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を意味するものとする。

【0044】<合成例1>テトラブトキシチタン34部（0.10モル）に対し、マレイン酸モノベンジルエステル2.06部（0.01モル）を添加し、この系を攪拌しながら85℃で15分間加熱した。次いで、この系に、イオン交換水6.37部と、ベンジルアルコール200部との混合溶液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、この系を攪拌しながら、さらに1時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下（0.1mmHg）で150℃に加熱して揮発成分を溜去することにより白色固体状の物質18.28部を得た。この物質中のチタン含量は26.1%であった。また、この物質を<sup>1</sup>H-NMRにより分析したところ、ベンジロキシ基を主アルコキシとする構造を示し、さらに、この物質を赤外スペクトル分析したところ、チタンに配位したベンジルマレエートとしてのカルボニルの特性吸収を示した。従って、この生成物質は、ベンジルマレエート基が結合されたポリチタノキサン（不飽和カルボン酸残基を

有する感光性ポリチタノキサン)であることが認められた。以下、この感光性ポリチタノキサンを「PT-1」という。

【0045】<合成例2>テトラブトキシチタン100部をベンジルアルコール232部に溶解して溶液を調製し、この溶液を180℃に加熱し、副生するブタノールを蒸留により除去した後、減圧下(0.1mmHg)で150℃に加熱して揮発成分を溜去することによりテトラベンジロキシチタン135部を得た。得られたテトラベンジロキシチタン100部(0.21モル)に対し、イオン交換水7.2部と、ベンジルアルコール150部との混合溶液を85℃で1時間かけて滴下し、滴下終了後、この系を攪拌しながら、さらに2時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)で150℃に加熱して揮発成分を溜去することにより、淡黄色固体状のベンジロキシ置換ポリチタノキサンを得た。このベンジロキシ置換ポリチタノキサン中のチタン含量は26.4%であった。このベンジロキシ置換ポリチタノキサン50部と、無水マレイン酸8.1部と、トルエン50部とからなる溶液を調製し、この溶液を攪拌しながら60℃で3時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)で150℃に加熱して揮発成分を溜去することにより淡黄色固体状の物質58部を得た。この物質中のチタン含量は24.0%であった。また、この物質を赤外スペクトル分析したところ、感光性ポリチタノキサン(PT-1)と同様の赤外スペクトルが測定され、この物質は、ベンジルマレエート基が結合されたポリチタノキサン(不飽和カルボン酸残基を有する感光性ポリチタノキサン)であることが認められた。以下、この感光性ポリチタノキサンを「PT-2」という。

【0046】<合成例3>テトライソプロポキシチタン142部に対し、イオン交換水9.0部と、イソプロピルアルコール135部との混合溶液を85℃で1時間かけて滴下し、滴下終了後、この系を攪拌しながら、さらに3時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)で150℃に加熱して揮発成分を溜去することにより、白色固体状のイソプロポキシ置換ポリチタノキサンを得た。このイソプロポキシ置換ポリチタノキサン13.2部をトルエン20部に溶解し、得られた溶液に対してアクリル酸1部を添加した後、この溶液を攪拌しながら60℃で1時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)で60℃に加熱して揮発成分を溜去することにより白色固体状の物質14部を得た。この物質中のチタン含量は31.2%であった。また、この物質を赤外スペクトル分析したところ、チタンに配位したアクリル酸残基の特性吸収を示した。従って、この生成物質は、アクリル酸残基が結合されたポリチタノキサン(不飽和カルボン酸残基を有する感光性ポリチタノキサン)であ

ることが認められた。以下、この感光性ポリチタノキサンを「PT-3」という。

【0047】<合成例4>テトラブトキシチタン49部と、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4部と、n-ブタノール150部と、イオン交換水4.3部とからなる溶液を60℃で3時間反応させた。このようにして得られた反応生成液を150℃で1時間加熱した。これにより、反応生成液の固形分濃度は11.4%となった。以下、この反応生成液(固形分濃度11.4%)を「PT-4」という。この反応生成液の一部をNaCl板に塗布し、塗膜を乾燥した(乾燥条件:120℃×30分間)。このようにしてNaCl板上に形成された薄膜を赤外スペクトル分析したところ、メタクリル酸残基の特性吸収を示した。従って、この薄膜を構成する物質は、テトラブトキシチタンとメタクリロキシプロピルトリメトキシシランとが共縮合されてなるポリチタノキサン、すなわち、上記式(3)で表されるような基(シロキシ基を含む不飽和基)を有する感光性ポリチタノキサンであることが認められた。また、薄膜を構成する物質中のチタン含量は28.2%であった。

【0048】<合成例5>テトラブトキシチタン173部に対し、マレイン酸モノベンジルエステル105部をトルエン116部に溶解してなる溶液を、85℃で30分間かけて滴下することによりチタンベンジルマレエートを合成した。得られたチタンベンジルマレエートに、イオン交換水18.4部とジオキサン174部との混合溶液を85℃で1時間かけて滴下し、滴下終了後、この系を攪拌しながら、さらに2時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)100℃で加熱して揮発成分を溜去することにより淡黄色液体状の物質を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより分析したところ、この物質中には、ブトキシ基とベンジルマレエート基とが、ほぼ等モル存在することが確認された。この物質中のチタン含量は14.4%(固形分換算)であった。以下、このポリチタノキサン(チタン含量が20%未満であるポリチタノキサン)を「PT-5」という。

【0049】<比較合成例1>テトラブトキシチタン100部をベンジルアルコール232部に溶解して溶液を調製し、この溶液を180℃に加熱し、副生するブタノールを蒸留により除去した後、減圧下(0.1mmHg)150℃に加熱して揮発成分を溜去することによりテトラベンジロキシチタン135部を得た。得られたテトラベンジロキシチタン100部(0.21モル)に対し、イオン交換水7.2部と、ベンジルアルコール150部との混合溶液を85℃で1時間かけて滴下し、滴下終了後、この系を攪拌しながら、さらに2時間加熱した。このようにして得られた反応生成液を、減圧下(0.1mmHg)で150℃に加熱して揮発成分を溜去することにより、淡黄色固体状のベンジロキシ置換ポリチタノキサンを得た。このベンジロキシ置換ポリチタ



ノキサン中のチタン含量は26.4%であった。以下、この比較用ポリチタノキサン（重合性の不飽和基を有しないポリチタノキサン）を「T-1」という。

【0050】＜実施例1～9＞表1に示す処方に従って、(A)成分（重合性有機化合物）と、(B)成分〔光開始剤「イルガキュア184」（チバガイギー社製）〕と、(C)成分（感光性ポリチタノキサン）と、メチルイソブチルケトン（有機溶剤）とを室温で混合することにより、本発明の硬化性組成物を調製した。

【0051】＜実施例10～11＞表1に示す処方に従って、(A)成分（重合性有機化合物）と、(B)成分〔光開始剤「イルガキュア184」（チバガイギー社製）〕と、(C)成分（PT-4）とを室温で混合することにより、本発明の硬化性組成物を調製した。

【0052】＜比較例1＞表1に示す処方に従って、(C)成分である感光性ポリチタノキサン（PT-1）に代えて、比較用ポリチタノキサン（T-1）を使用したこと以外は実施例1と同様にして比較用の硬化性組成物を調製した。

【0053】＜比較例2＞表1に示す処方に従って、(A)成分を使用せず、(C)成分である感光性ポリチタノキサン（PT-1）の使用量を100部としたこと以外は実施例1と同様にして比較用の硬化性組成物を調製した。

【0054】＜硬化性組成物の評価＞以上のようにして調製された本発明の組成物および比較用組成物の各々について、組成物の光硬化性（タック消失光量）を評価し、組成物による硬化膜についての耐溶剤性、透明性、基材に対する密着性、厚膜許容性（クラック発生の有無）について評価し、さらに、組成物による硬化膜について鉛筆硬度および屈折率を測定した。以上の結果を表1に併せて示す。ここに、評価用試験片の作製方法、並びに評価方法および測定方法は下記のとおりである。

【0055】〔試験片の作製方法〕実施例1～10および比較例1～3により調製された硬化性組成物の各々をバーコーターでガラス基板上に塗布し、形成された塗膜に対して、高圧水銀灯を用いて300mJ/cm<sup>2</sup>の光量で紫外線を照射（23℃の雰囲気下・照射時間5秒間）し、次いで、150℃で10分間加熱処理すること

により評価用の試験片〔これを「試験片(I)」とする〕を作製した。また、実施例1～11および比較例1～2により調製された硬化性組成物の各々をスピンコート法でシリコンウエハー上に塗布し、形成された塗膜に対して、高圧水銀灯を用いて300mJ/cm<sup>2</sup>の光量で紫外線を照射（23℃の雰囲気下・照射時間5秒間）し、次いで、150℃で10分間加熱処理することにより評価用の試験片〔これを「試験片(II)」とする〕を作製した。

【0056】〔評価方法・測定方法〕

(1) 光硬化性（タック消失光量）：硬化性組成物による塗膜表面のタック（粘着性）が消失するために必要な紫外線の光量を測定した。

(2) 硬化膜の耐溶剤性：メチルエチルケトンが含浸されている布により、試験片(I)における硬化膜を擦過した後、その表面状態を観察し、変化が認められない場合を「○」、擦過傷などが認められる場合を「×」とした。

(3) 硬化膜の透明性：試験片(I)における硬化膜（膜厚1μm）を目視により観察し、膜の全面が均一な透明性を有している場合を「○」、透明性が損なわれている部分がある場合を「×」とした。

(4) 基材に対する硬化膜の密着性：JIS K 5400に準じ、試験片(I)における硬化膜について、1mm間隔のクロスカットで100個のマス目をつくり、粘着テープによる剥離試験で、基材に残存する膜片の数を測定した。評価としては、残存膜片が100個である場合を「○」、99個以下である場合を「×」とした。

(5) 厚膜許容性（クラック発生の有無）：試験片(I)における硬化膜（膜厚0.5μmおよび膜厚2.0μm）について、クラックの有無を目視により確認した。

(6) 硬化膜の鉛筆硬度：試験片(I)における硬化膜について、JIS K 5400に準じて測定した。

(7) 硬化膜の屈折率：試験片(II)における硬化膜について、エリブソメーターを用いて波長589nmにおける屈折率を求めた。

【0057】

【表1】

10

20

30

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
(A) 成分	a-1 *1)	50	30	10	50	—	—	50	10	50	50	10	50	—
	a-2 *2)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	a-3 *3)	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分「イルガキュア184」		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C) 成分	PT-1	50	70	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	PT-2	—	—	—	50	90	90	—	—	—	—	—	—	—
	PT-3	—	—	—	—	—	—	50	90	—	—	—	—	—
	PT-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	225	—	—
	PT-5	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
比較用ポリチタノキサン T-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
メチルイソブチルケトン (溶剤)		200	200	200	200	180	200	200	200	200	—	—	200	200
光硬化性 (タック消失量) J/cm <sup>2</sup>		0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	5以上	5以上
硬化膜の耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○
硬化膜の透明性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
基材に対する硬化膜の密着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
厚膜許容性 (クラックの有無)	膜厚0.5 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	膜厚2.0 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
硬化膜の鉛筆硬度		3H	3H	4H	3H	3H	3H	2H	4H	HB	2H	3H	HB	3H
硬化膜の屈折率		1.77	1.81	1.83	1.77	1.81	1.82	1.75	1.85	1.81	1.72	1.78	1.82	1.86

【0058】\*1) アクリレート「アロニックスTO-1317」〔東亜合成化学(株)製〕

\*2) 反応性オリゴマー「ACA 200」〔ダイセル化学工業(株)製〕

\*3) ビニルエーテル「VECTOMER 4010」〔アライドシグナル(株)製〕

【0059】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、優れた硬化性(特に光硬化性)により、低い温度条件下(例えば20〜150℃)であっても、短い時間(例えば1秒\*

\*〜30分間)で硬化物を得ることができる。本発明の硬化性組成物によれば、屈折率が高く(例えば1.65以上、特に1.70以上)、透明性に優れ、適正な硬度(鉛筆硬度でH以上)を有し、基材との密着性、耐溶剤性などの諸特性にも優れた硬化物を効率的に得ることができる。本発明の硬化性組成物によれば、クラックなどの不具合を生じさせることなく膜厚の大きな硬化膜(1 μm以上)を形成することができる。本発明の硬化性組成物によれば、薄膜状乃至薄板状の光学部品を効率よく製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G03F 7/028  
7/029

識別記号

FI

G03F 7/029  
G02B 1/10

A

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) A polymerization nature organic compound, the (B) polymerization initiator, and the hardenability constituent characterized by including the poly titanoxane which has the partial saturation radical of (C) polymerization nature.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hardenability constituent useful to manufacture of optics, such as a film-like lens and an antireflection film, in more detail about a hardenability constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an approach of manufacturing the optic of the shape of the shape of thin films, such as a film-like lens and an antireflection film, and sheet metal, a thermosetting constituent is applied on a base material and heating and (baking) stiffening a paint film is performed. As this thermosetting constituent (coating constituent), the thermosetting constituent (refer to JP,1-129032,A) which comes to dissolve the poly titanoxane of \*\* ladder structure in an organic solvent, the thermosetting constituent (refer to JP,6-242432,A) which comes to contain the hydrolyzate of \*\* alkoxysilane and the hydrolyzate of tetra-alkoxy titanium, the thermosetting constituent (refer to JP,6-33000,A) which comes to contain the hydrolyzate and tetra-alkoxy titanium of \*\* alkoxysilane are known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it was necessary to heat at an elevated temperature in order to harden a paint film to manufacture a thin film-like optic using the thermosetting above constituents, the base material which can be used was restricted, and since the heating processing time required for hardening of a paint film was long, an optic was not able to be manufactured efficiently. In order to specifically need to heat at a 500-degree C elevated temperature in order to stiffen the paint film of the constituent of the above-mentioned \*\*, and to stiffen the paint film of the constituent of the above-mentioned \*\* - \*\*, the heat-treatment more than for 30 minutes is needed at 200 degrees C. Furthermore, when it is going to form the large optic (for example, 1 micrometers or more) of thickness using the thermosetting above constituents, a crack etc. may arise in the optic concerned.

[0004] This invention is made based on the above situations. The 1st purpose of this invention can be stiffened under low temperature conditions (especially photo-curing), and is to offer the hardenability constituent which can obtain the hardened material which whose refractive index is high and is excellent in transparency. The 2nd purpose of this invention can be stiffened by short time amount (especially photo-curing), and is to offer the hardenability constituent which can obtain efficiently the hardened material which whose refractive index is high and is excellent in transparency. The 3rd purpose of this invention is to offer the hardenability constituent which can form the big hardening film of thickness, without producing faults, such as a crack. The 4th purpose of this invention is to offer the hardenability constituent which can manufacture the optic of the shape of the shape of a thin film, and sheet metal.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention -- hardenability -- a constituent -- (-- A --) -- a polymerization -- a sex -- an organic compound -- [ -- the following -- "-- (-- A --) -- a component -- " -- \*\*\*\* -- saying -- ] -- (-- B --) -- a polymerization initiator -- [ -- the following -- "-- (-- B --) -- a component -- " -- \*\*\*\* -- saying -- ] -- and -- (-- C --) -- a polymerization -- a sex -- partial saturation -- a radical -- having -- poly -- titanoxane -- [ -- the following -- "-- (-- C --) -- a component -- " -- \*\*\*\* -- saying -- ] -- containing -- things -- the description -- carrying out .

[0006] In the hardenability constituent of this invention, the following mode is desirable.

- [1] The titanium content in the (C) component should be 20 % of the weight or more.
- [2] The partial saturation radical which constitutes the (C) component should be unsaturated-carboxylic-acid residue.
- [3] The siloxy radical (\*\*SiO-) should be contained in the partial saturation radical which constitutes the (C)

component.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

As a (A) component which constitutes the hardenability constituent of <(A) Component> this invention, the radical polymerization nature organic compound which causes a polymerization reaction and crosslinking reaction by the activity radical, the cationic polymerization nature organic compound which causes a polymerization reaction and crosslinking reaction with an activity proton kind, reactant oligomer, etc. can be used.

[0008] (A) As a radical polymerization nature organic compound used as a component, compounds which have a polymerization nature unsaturated bond (C=C) in a molecule, such as an acrylic ester compound, an aromatic series vinyl compound, a vinyl ether compound, and an amide group content vinyl compound, can be mentioned, and these are independent, or they can be combined two or more sorts and can constitute the (A) component. The viewpoint which can obtain a constituent with a large cure rate among these to an acrylic ester compound is desirable.

[0009] As an example of an acrylic ester compound For example, phenol ethylene oxide denaturation acrylate, nonyl phenol ethylene oxide denaturation acrylate, Bisphenol A ethylene oxide denaturation diacrylate, isocyanuric acid ethylene oxide denaturation diacrylate, A pentaerythritol thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, An isocyanuric acid ethylene oxide denaturation thoria chestnut rate, pentaerythritol tetraacrylate, Phthalic-acid mono-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Bromination acrylate, such as a succinic-acid denaturation pentaerythritol thoria chestnut rate, dipentaerythritol hexaacrylate, and bromination ethyleneoxide denaturation bisphenol A diacrylate, is mentioned. Styrene, vinyl naphthalene, vinylcarbazole, etc. are mentioned as an example of an aromatic series vinyl compound. As an example of a vinyl ether compound, the diethylene-glycol divinyl ether, triethylene glycol divinyl ether, tetraethylene glycol divinyl ether, etc. are mentioned. Vinyl pyrrolidone, a vinyl caprolactam, etc. are mentioned as an example of an amide group content vinyl compound.

[0010] As a commercial item of a radical polymerization nature organic compound ARONIKKUSU M-101, M-102, M-110, M-111, M-113, M-117, M-210, M-215, M-305, M-309, M-315, M-450, M-5400, M-5700, TO-901, TO-902, TO-1249, TO-1301, TO-1317, TO-1340, TO-756, TO-595, TO-904, and more than TO-905[ ] made from Toagosei Chemistry, DPHA [the Nippon Kayaku Co., Ltd. make], VR77, and more than VR90[ ] by Showa High Polymer Co., Ltd. can be mentioned, and especially M-101, M-210, M-5400, M-5700, TO-1317, TO-1340, and VR77 and VR90 are [ among these ] desirable.

[0011] (A) As a cationic polymerization nature organic compound used as a component, the epoxy compound which has epoxy structures, such as a cyclohexene oxide radical and a glycidyl group, in a molecule can be mentioned. As an example of this epoxy compound, for example Bisphenol A diglycidyl ether, Bisphenol F diglycidyl ether, bisphenol S diglycidyl ether, Bromination bisphenol A diglycidyl ether, bromination bisphenol F diglycidyl ether, Bromination bisphenol S diglycidyl ether, epoxy novolak resin, Hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol S diglycidyl ether, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3', 4'-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl -5, 5-spiro -3, 4-epoxy) cyclohexane-meta-dioxane, A screw (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, a screw (3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl - 3', 4'- epoxy -6'-methylcyclohexane carboxylate, Methylenebis (3, 4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diepoxide, The II (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), Epoxy hexahydrophthalic acid dioctyl, epoxy hexahydrophthalic acid G 2-ethylhexyl, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether; Ethylene glycol, Propylene glycol, By adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic series polyhydric alcohol, such as a glycerol The monoglycidyl ether of the diglycidyl ester; aliphatic series higher alcohol of the Pori glycidylethers; aliphatic series long-chain dibasic acid of the polyether polyol obtained; A phenol, The glycidyl ester of a monoglycidyl ether; higher fatty acid of the polyether alcohol which adds alkylene oxide to cresol, butylphenol, or these, and is obtained; Epoxidized soybean oil, Epoxy butyl stearate, epoxy stearin acid octyl, the epoxidation linseed oil, epoxidation polybutadiene, etc. are mentioned. These epoxy compounds are independent, or can be combined two or more sorts and can constitute the (A) component. as the commercial item of a cationic polymerization nature organic compound (epoxy compound) -- the SEROKI sides 2021 and 2080 and EPOLEAD GT-] made from Die Cel Chemistry and

Epicoat 828 [the product made from oil-ized Shell] can be mentioned 300, 400, and more than EHPE[. [0012] (A) As reactant oligomer used as a component, polyester acrylate, urethane acrylate, vinyl ether end oligomer, etc. can be mentioned. As a commercial item of polyester acrylate,] made from Toagosei Chemistry can be illustrated here M-6100, M-6200, M-6250, M-6400, M-6500, M-7100, M-8030, M-8060, M-8100, M-8530, M-8560, and more than M-9050[. Moreover, as a commercial item of urethane acrylate,] made from Toagosei Chemistry can be illustrated M-1100, M-1200, M-1210, M-1310, and more than M-1600[. Moreover, as a commercial item of vinyl ether end oligomer, Allied Signal] can be illustrated VECTOMER 2010, 2015, and 2020 and more than 4010[. M-6100, M-7100, M-1100, and especially VECTOMER 2010, 2015, and 4010 are desirable among these commercial items. These reactant oligomer is independent, or can be combined two or more sorts and can constitute the (A) component.

[0013] From a viewpoint which gives a high refractive index to the hardened material finally obtained, it is desirable still more desirable that it is 1.5 or more, and the refractive index of the polymerization nature organic compound (a radical polymerization nature organic compound, a cationic polymerization nature organic compound, reactant oligomer) which is the (A) component is made or more into 1.55.

[0014] The (B) component which constitutes the hardenability constituent of <(B) Component> this invention is chosen from the cationic polymerization initiators which emit the radical character polymerization initiator and activity proton kind (activity acid) which are the compound which can emit the matter which makes the polymerization reaction and crosslinking reaction of the (A) component and the (C) component start, and emit an activity radical with a radiation or heat, such as light, and its radical character photoinitiator is desirable.

[0015] (B) As a radical character polymerization initiator used as a component A 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, xanthone and full -- me -- non, a benzaldehyde, a fluorene, and anthraquinone -- A triphenylamine, a carbazole, 3-methylacetophenone, 4-chloroacetophenone, A - dimethoxy acetophenone, and 4 and 4'4, 4'-diamino benzophenone, A Michler's ketone, the benzoin propyl ether, benzoin ethyl ether, Benzyl dimethyl ketal, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, a thioxan ton, A diethyl thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-methyl - 1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino propane-1-ON, 2 and 4, 6-methylbenzoyl diphenylphosphine oxide, etc. can be illustrated. As a commercial item of a radical character polymerization initiator, they are Ciba-Geigy] and LUCIRINE the IRUGA cures (IRUGACURE) 184, 651, 500, and 907, CGI1369, and more than CG24-61[. ] by Merck Co., YUBEKURIRU P36 [UCB company make], VICURE55 [the Akzo make], etc. are mentioned] by LR8728 [BASF A.G., DAROCURE1116, and more than 1173[. (B) As a cationic polymerization initiator used as a component, the aryl diazonium salt constituted considering hexafluoroantimonate (SbF6-), hexafluoroarsenate (AsF6-), hexafluorophosphate (PF6-), tetrafluoroborate (BF4-), etc. as a counter anion, a diaryl iodonium salt, and a triarylsulfonium salt can be illustrated. These polymerization initiators are independent or can constitute the (B) component combining two or more sorts of things.

[0016] The (C) component which constitutes the hardenability constituent of <(C) Component> this invention is poly titanoxane which has Ti-O-Ti association, and is poly titanoxane which has the partial saturation radical of 1 or two or more polymerization nature, it light-irradiates, or is heated, and constructs a bridge.

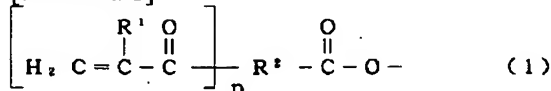
[0017] (C) From a viewpoint which gives a high refractive index to the hardened material obtained, it is desirable still more desirable that it is 20 % of the weight or more, and the titanium content in the poly titanoxane used as a component is especially made into 24 - 48 % of the weight preferably 21 to 48% of the weight. When a titanium content is less than 20 % of the weight, a high refractive index cannot be given to the hardened material finally obtained. On the other hand, when using poly titanoxane with an excessive titanium content, the transparency of the hardened material finally obtained may fall. The titanium content in poly titanoxane can mean the content rate in solid-state-like poly titanoxane, and a quantum can be carried out with an atomic absorption method.

[0018] (C) As a partial saturation radical of the polymerization nature contained in a component, unsaturated-carboxylic-acid residue and the partial saturation radical containing a siloxy radical (\*\*SiO-) are desirable.

[0019] (C) As unsaturated-carboxylic-acid residue which constitutes a component, acrylic-acid residue (acryloyloxy radical), methacrylic-acid residue (methacryloyloxy radical), the radical guided from an acryloyl (meta) radical content carboxylic acid which is expressed with the following type (1), and the radical guided from the half ester (monoester) of partial saturation radical content dicarboxylic acid which is expressed with the following type (2) can be mentioned.

[0020]

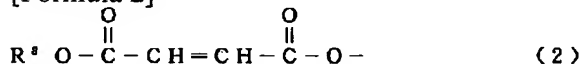
[Formula 1]



[0021] R<sup>1</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group among [type, and p is the integer of 1-5. R<sup>2</sup> shows the organic radical of \*\* whose carbon numbers are 1-20 (p+1). ]

[0022]

[Formula 2]

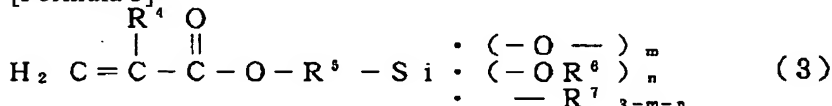


[0023] R<sup>3</sup> shows among [type the univalent organic radical whose carbon numbers are 1-10. ]

[0024] (C) The radical guided from partial saturation alkoxy silane which is expressed with the following formula (3) as a partial saturation radical containing the siloxy radical which constitutes a component can be mentioned.

[0025]

[Formula 3]



[0026] R<sup>4</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group among [type, R<sup>5</sup> shows the divalent organic radical whose carbon numbers are 1-10, R<sup>6</sup> shows the univalent organic radical a hydrogen atom or whose carbon number is 1-8, and R<sup>7</sup> shows the univalent organic radical whose carbon numbers are 1-6. m is the integer of 1-3 and n is the integer of 0-2. ]

[0027] As an acryloyl radical content carboxylic acid which can guide the unsaturated-carboxylic-acid residue expressed above (1) The half ester of acryloyl radical content alcohol and a cyclic anhydride, (Meta) The half ester of acryloyl radical content alcohol and dicarboxylic acid etc. can be mentioned. (Meta) Specifically Succinic-acid acryloxyethyl, succinic-acid methacryloxyethyl, phthalic-acid acryloxyethyl, The thoria chestnut rate of the succinic-acid mono-half ester of pentaerythritol, malonic-acid acryloxyethyl, malonic-acid methacryloxyethyl, adipic-acid acryloxyethyl, adipic-acid methacryloxyethyl, etc. can be illustrated.

[0028] As half ester of the partial saturation radical content dicarboxylic acid which can guide the unsaturated-carboxylic-acid residue expressed above (2), maleic-acid methyl, maleic-acid ethyl, maleic-acid isopropyl, maleic-acid butyl, maleic-acid benzyl, maleic-acid phenylethyl, maleic-acid phenoxy ethyl, etc. can be illustrated.

[0029] As partial saturation alkoxy silane which can guide a radical which is expressed with the above-mentioned formula (3) Acryloxypropyltrimethoxysilane, methacryloxy propyl trimethoxysilane, Acryloxypropylmethyldimethoxysilane, methacryloxy propyl methyl dimethoxysilane, Acryloxypropyl dimethyl methoxysilane, methacryloxypropyl dimethyl methoxysilane, Acryloxy pro PIRUTORI butoxysilane, a methacryloxypropyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, acryloxypropyl phenyl dimethoxysilane, methacryloxypropyl phenyl dimethoxysilane, etc. can be illustrated.

[0030] As a content of the partial saturation radical of polymerization nature, to be 0.05-0.7 mols is made into 0.1-0.5 mols desirable still more preferably to one mol of titanium contained in the (C) component. When too little [ the content of a partial saturation radical ], the constituent obtained does not become what has sufficient hardenability, and when this content is excessive, the hardened material finally obtained does not have a refractive index high enough.

[0031] (C) Radicals other than partial saturation radicals [, such as an alkoxy group of carbon numbers 1-10 and a hydroxyl group, ] of the above-mentioned polymerization nature, such as a methoxy group, an ethoxy radical, an isopropoxy group, a butoxy radical, a phenoxy group, a benzyloxy radical, a phenylethoxy radical, a phenoxy ethoxy radical, and a naphthylloxy radical, may be contained in the component. It is [ among these ] desirable that an isopropoxy group, the butoxy radical, the benzyloxy radical, the phenoxy ethoxy radical, and the phenylethoxy radical are contained.

[0032] (C) As the synthetic approach (method of introducing a partial saturation radical) of the poly

titanoxane which is a component For example, the approach and (b) tetra-alkoxy titanium to which (a) poly titanoxane, and unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid anhydride are made to react, The resultant (monomer) which unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated-carboxylic-acid anhydride are made to react, and is acquired Hydrolysis and the approach of carrying out condensation, and (c) tetra-alkoxy titanium, The approach of carrying out the condensation reaction of the approach and (d) poly titanoxane to which the condensation reaction of the partial saturation radical content alkoxysilane is carried out, and the partial saturation radical content alkoxysilane etc. can be mentioned. Furthermore, copolycondensation of the poly titanoxane obtained as mentioned above and the tetra-alkoxy titanium can be carried out, or copolycondensation of two kinds of poly titanoxane obtained as mentioned above can be carried out.

[0033] On the occasion of these condensation reactions, to an alkoxy group, the amount of the water added in order to hydrolyze an alkoxy group content compound (tetra-alkoxy titanium and partial saturation radical content alkoxysilane) is usually made into 0.3-1.2Eq, and is preferably made into 0.5-1.0Eq. Moreover, bases, such as acids, such as a hydrochloric acid, an acetic acid, and toluenesulfonic acid, ammonia, triethylamine, tetramethylammonium hydroxide, and a sodium hydroxide, may be added to the system of reaction from a viewpoint which promotes hydrolysis. Moreover, when performing the above-mentioned copolycondensation, water may be added and any of the approach of hydrolyzing and condensing and the approach of heating, without adding water and condensing may be adopted.

[0034] use of the (A) component (polymerization nature organic compound) in the hardenability constituent of <content of indispensable component> this invention, and the (C) component (poly titanoxane) -- if it carries out comparatively, "(A): [ component ] (C) component (weight)" is 5-70:95-30 -- desirable -- further -- desirable -- 10-60:90-40 -- it is especially referred to as 20-60:80-40 preferably. (A) too little [ the operating rate of a component ] -- in being [(C) excessive [ the operating rate of a component ]], there is an inclination for hardenability to fall and for the setting time to become long. on the other hand -- (-- A --) -- a component -- use -- a rate -- excessive -- [ -- (-- C --) -- a component -- use -- a rate -- too little -- ] -- it is -- a case -- \*\*\*\* -- being high -- a refractive index -- having -- a hardened material -- obtaining -- things -- being difficult -- \*\* -- becoming .

[0035] Let it desirable still more preferably to be 0.1 - 20 weight section be 1 - 10 weight section to a total of 100 weight sections of the (A) component and the (C) component as amount of the (B) component (polymerization initiator) used in the hardenability constituent of this invention. (B) When too little [ the amount of the component used ], hardenability falls, the setting time becomes long or the hardened material which has sufficient mechanical strength is not obtained. On the other hand, when the amount of the (B) component used is excessive, the endurance of the thin film (hardening film) formed with the hardenability constituent obtained may fall.

[0036] Addition content of various kinds of arbitration components may be carried out with the above-mentioned indispensable component at the hardenability constituent of <arbitration component> this invention. As this arbitration component, organic materials, such as a photosensitizer, an antioxidant, a light absorption agent, coloring matter, a pigment, an inorganic bulking agent, and a polymer, etc. can be mentioned. As a photosensitizer, triethylamine, diethylamine, N-methyldiethanolamine, ethanolamine, 4-dimethylamino benzoic acid, 4-dimethylamino isoamyl benzoate, and various organic coloring matter can be illustrated here. As a commercial item of a photosensitizer,] by the UCB company etc. is mentioned YUBEKURIRU P102, 103 and 104, and more than 105[. As an addition of a photosensitizer, it usually considers as the 1 - 500 weight section to the (B) component 100 weight section. Moreover, as an inorganic bulking agent, colloidal silica, an alumina, a titania, a zirconia, Seria, a zinc oxide, antimony oxide, etc. can be illustrated.

[0037] The hardenability constituent of <organic solvent> this invention is usually prepared by dissolving an indispensable component and an arbitration component with an organic solvent. As this organic solvent, while being able to dissolve an indispensable component and an arbitration component in homogeneity, it is not restricted especially if easily removable [ with stoving ], and that whose boiling point is 50-220 degrees C can be used suitably. As an example of a desirable organic solvent, ether, such as amides; dioxanes, such as ester; dimethylformamides, such as hydrocarbons; ethyl acetate, such as alcohols; toluene, such as ketones; ethanol, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, isopropyl alcohol, and a butanol, and a xylene, butyl acetate, and a butyrolactone, and dimethylacetamide, methyl cellosolve, and ethylcellosolve, can be mentioned. Ketones, ester, and especially hydrocarbons are [ among these ] desirable.

[0038] The hardenability constituent of <operation> this invention can be applied on a base material using a



bar coating machine, an applicator, a spray, a roll coater, dipping, a spin coater, etc. Since it is not necessary to perform hardening processing of the paint film formed at an elevated temperature according to the hardenability constituent of this invention, the class of base material is not restricted, either but transparency resin ingredients, such as inorganic materials, such as glass and ceramics, and a polycarbonate, polymethacrylate, and polyester, can be used.

[0039] The paint film (non-hardened paint film) of the hardenability constituent of this invention is hardened by irradiating a radiation, ultraviolet rays, a visible ray, etc. by short time amount (for example, for [ for / 1 second / - ] 30 minutes). As the light source, a metal halide lamp, a mercury-vapor lamp, a halogen lamp, a fluorescent lamp, sunlight, laser, an electron ray, etc. can be mentioned here, for example. In addition, a paint film may be heat-treated in the range which does not generate deformation of a base material before and after the time of the exposure of light, and/or an exposure. When using the base material which consists of a resin ingredient as whenever [ stoving temperature ], it considers as about 20-150 degrees C, when using the base material which consists of an inorganic material, it considers as about 20-300 degrees C, and it may be about 20-150 degrees C preferably.

[0040] As the approach of an optical exposure for the paint film of the hardenability constituent of this invention, with the approach of irradiating all over a \*\* paint film, the approach of irradiating a part of paint film using a \*\* mask, \*\* laser, etc., the approach of scanning beam-like light etc. can be mentioned and the hardening film (high refractive-index film) which has a pattern using the soluble difference of an exposure part and a non-irradiated part can also be formed. After raising solvent resistance by heat-treating at 20-100 degrees C as an example of the method of forming the hardening film which has a pattern, subsequently Mitsuteru putting and the approach of developing by the organic solvent can be mentioned partially.

[0041] Although it can usually be carried out in atmospheric air, when using a radical character polymerization initiator as a (B) component, as for the photo-curing of the hardenability constituent of this invention, it is desirable to carry out under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and helium, from a viewpoint which reduces deactivation of the radical kind by oxygen.

[0042] The hardened material formed with the hardenability constituent of this invention has a high refractive index, and is excellent in transparency. As a refractive index of this hardened material, as a refractive index in 589nm equivalent to a sodium D line or this, it is referred to as 1.65-2.00, and is preferably referred to as 1.70-2.00. Sufficient acid-resisting effectiveness is acquired by using such hardening film of a high refractive index as a high refraction layer of for example, a multilayer antireflection film. The hardened material formed with the hardenability constituent of this invention can be used suitable for the high refractive-index layer of for example, the multilayer antireflection film, the prism sheet for back lights of a liquid crystal display, etc.

[0043]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to these. In addition, the "weight section" and "% of the weight" shall be meant the "section" and "%" below, respectively.

[0044] To the <synthetic example 1> tetrabutoxytitanium 34 section (0.10 mols), the maleic-acid mono-benzyl ester 2.06 section (0.01 mols) was added, and it heated for 15 minutes at 85 degrees C, stirring this system. Subsequently, it was dropped at it, having covered [ of the ion-exchange-water 6.37 section and the benzyl alcohol 200 section ] it over this system for 1 hour, and it heated after dropping termination for further 1 hour, stirring this system. Thus, white solid-state-like the matter 18.28 section was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The titanium content in this matter was 26.1%. Moreover, this matter The structure which carries out the main alkoxy \*\* of the benzyloxy radical when 1 H-NMR analyzes was shown, and further, when infrared-spectrum analysis of this matter was carried out, the characteristic absorption of the carbonyl as benzyl maleate configured to titanium was shown. Therefore, it was admitted that this quality of a product was poly titanoxane (photosensitive poly titanoxane which has unsaturated-carboxylic-acid residue) with which the benzyl maleate radical was combined. Hereafter, this photosensitive poly titanoxane is called "PT-1."

[0045] The <synthetic example 2> tetrabutoxytitanium 100 section was dissolved in the benzyl alcohol 232 section, the solution was prepared, and after distillation removed the butanol which heats and carries out the byproduction of this solution to 180 degrees C, the tetra-benzyloxy titanium 135 section was obtained by heating at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The mixed solution of the ion-exchange-water 7.2 section and the benzyl alcohol 150 section was dropped over 1 hour to the tetra-benzyloxy titanium 100 obtained section (0.21 mols) at 85 degrees C, and it heated after

dropping termination for further 2 hours, stirring this system. Thus, light yellow solid-state-like benzyloxy permutation poly titanoxane was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The titanium content in this benzyloxy permutation poly titanoxane was 26.4%. The solution which consists of this benzyloxy permutation poly titanoxane 50 section, the maleic-anhydride 8.1 section, and the toluene 50 section was prepared, and it heated at 60 degrees C for 3 hours, stirring this solution. Thus, light yellow solid-state-like the matter 58 section was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The titanium content in this matter was 24.0%. Moreover, when infrared-spectrum analysis of this matter was carried out, the same infrared spectrum as photosensitive poly titanoxane (PT-1) was measured, and it was admitted that this matter was poly titanoxane (photosensitive poly titanoxane which has unsaturated-carboxylic-acid residue) with which the benzyl maleate radical was combined. Hereafter, this photosensitive poly titanoxane is called "PT-2."

[0046] The mixed solution of the ion-exchange-water 9.0 section and the isopropyl alcohol 135 section was dropped over 1 hour to the <synthetic example 3> tetraisopropoxy titanium 142 section at 85 degrees C, and it heated after dropping termination for further 3 hours, stirring this system. Thus, white solid-state-like isopropoxy permutation poly titanoxane was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. After dissolving this isopropoxy permutation poly titanoxane 13.2 section in the toluene 20 section and adding the acrylic-acid 1 section to the obtained solution, it heated at 60 degrees C for 1 hour, stirring this solution. Thus, white solid-state-like the matter 14 section was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 60 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The titanium content in this matter was 31.2%. Moreover, when infrared-spectrum analysis of this matter was carried out, the characteristic absorption of acrylic-acid residue configurated to titanium was shown. Therefore, it was admitted that this quality of a product was poly titanoxane (photosensitive poly titanoxane which has unsaturated-carboxylic-acid residue) with which acrylic-acid residue was combined. Hereafter, this photosensitive poly titanoxane is called "PT-3."

[0047] The solution which consists of the <synthetic example 4> tetrabutoxytitanium 49 section, the methacryloxy-propyl-trimethoxysilane 4 section, the n-butanol 150 section, and the ion-exchange-water 4.3 section was made to react at 60 degrees C for 3 hours. Thus, the obtained reaction generation liquid was heated at 150 degrees C for 1 hour. Thereby, the solid content concentration of reaction generation liquid became 11.4%. Hereafter, this reaction generation liquid (11.4% of solid content concentration) is called "PT-4." A part of this reaction generation liquid was applied to the NaCl plate, and the paint film was dried (desiccation conditions: for [ 120 degree-Cx ] 30 minutes). Thus, when infrared-spectrum analysis of the thin film formed on the NaCl plate was carried out, the characteristic absorption of methacrylic-acid residue was shown. Therefore, it was admitted that the matter which constitutes this thin film was the poly titanoxane to which it comes to carry out copolycondensation of tetrabutoxytitanium and the methacryloxy propyl trimethoxysilane, i.e., the photosensitive poly titanoxane which has a radical (partial saturation radical containing a siloxy radical) which is expressed with the above-mentioned formula (3). Moreover, the titanium content in the matter which constitutes a thin film was 28.2%.

[0048] Titanium benzyl maleate was compounded by being dropped at 85 degrees C to the <synthetic example 5> tetrabutoxytitanium 173 section, covering [ which comes to dissolve the maleic-acid mono-benzyl ester 105 section in the toluene 116 section ] it for 30 minutes. It was dropped at it at 85 degrees C, having covered [ of the ion-exchange-water 18.4 section and the dioxane 174 section ] it over the obtained titanium benzyl maleate for 1 hour, and it heated after dropping termination for further 2 hours, stirring this system. Thus, the light yellow liquid-like matter was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 100 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. When 1 H-NMR analyzed, in this matter, it was checked that a butoxy radical and a benzyl maleate radical recognize equimolar existence mostly. The titanium content in this matter was 14.4% (solid content conversion).

Hereafter, this poly titanoxane (poly titanoxane whose titanium content is less than 20%) is called "PT-5."

[0049] The <example 1 of comparison composition> tetrabutoxytitanium 100 section was dissolved in the benzyl alcohol 232 section, the solution was prepared, and after distillation removed the butanol which heats and carries out the byproduction of this solution to 180 degrees C, the tetra-benzyloxy titanium 135 section was obtained by heating at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The mixed solution of the ion-exchange-water 7.2 section and the benzyl alcohol 150 section was dropped over 1 hour to the tetra-benzyloxy titanium 100 obtained section (0.21 mols) at 85 degrees C, and it heated after dropping termination for further 2 hours, stirring this system. Thus, light yellow solid-

state-like benzyloxy permutation poly titanoxane was obtained by heating the obtained reaction generation liquid at 150 degrees C under reduced pressure (0.1mmHg), and distilling out a volatile component. The titanium content in this benzyloxy permutation poly titanoxane was 26.4%. Hereafter, this poly titanoxane for a comparison (poly titanoxane which does not have the partial saturation radical of polymerization nature) is called "T-1."

[0050] According to the formula shown in the <examples 1-9> table 1, the hardenability constituent of this invention was prepared by mixing the (A) component (polymerization nature organic compound), the (B) component [a photoinitiator "the IRUGA cure 184" (Ciba-Geigy make)] and the (C) component (photosensitive poly titanoxane), and methyl isobutyl ketone (organic solvent) at a room temperature.

[0051] According to the formula shown in the <examples 10-11> table 1, the hardenability constituent of this invention was prepared by mixing the (A) component (polymerization nature organic compound), and the (B) component [a photoinitiator "the IRUGA cure 184" (Ciba-Geigy make)] and the (C) component (PT-4) at a room temperature.

[0052] According to the formula shown in the <example 1 of comparison> table 1, it replaced with the photosensitive poly titanoxane (PT-1) which is the (C) component, and the hardenability constituent for a comparison was prepared like the example 1 except having used the poly titanoxane for a comparison (T-1).

[0053] According to the formula shown in the <example 2 of comparison> table 1, the (A) component was not used but the hardenability constituent for a comparison was prepared like the example 1 except having made into the 100 sections the amount of the photosensitive poly titanoxane (PT-1) used which is the (C) component.

[0054] About each of the constituent of this invention which is beyond <evaluation of a hardenability constituent>, and was made and prepared, and the constituent for a comparison, the photoresist (tuck disappearance quantity of light) of a constituent was evaluated, it evaluated about the solvent resistance about the hardening film by the constituent, transparency, the adhesion over a base material, and thick-film admissibility (existence of crack initiation), and the pencil degree of hardness and the refractive index were further measured about the hardening film by the constituent. The above result is collectively shown in Table 1. The evaluation approach and the measuring method are as follows here at the production approach of the test piece for evaluation, and a list.

[0055] The [production approach of a test piece] As opposed to the paint film which applied each of the hardenability constituent prepared by examples 1-10 and the examples 1-3 of a comparison on the glass substrate by the bar coating machine, and was formed A high pressure mercury vapor lamp is used and they are 300 mJ/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated with the quantity of light (for [ bottom / of 23 degrees C / of ambient atmosphere, and irradiation time ] 5 seconds), and, subsequently the test piece for evaluation [let this be "a test piece (I)"] was produced by heat-treating for 10 minutes at 150 degrees C. Moreover, apply each of the hardenability constituent prepared by examples 1-11 and the examples 1-2 of a comparison on a silicon wafer with a spin coat method, and the formed paint film is received. A high pressure mercury vapor lamp is used and they are 300 mJ/cm<sup>2</sup>. Ultraviolet rays were irradiated with the quantity of light (for [ bottom / of 23 degrees C / of ambient atmosphere, and irradiation time ] 5 seconds), and, subsequently the test piece for evaluation [let this be "a test piece (II)"] was produced by heat-treating for 10 minutes at 150 degrees C.

[0056] [The evaluation approach and a measuring method]

- (1) Photoresist (tuck disappearance quantity of light) : the quantity of light of ultraviolet rays required in order that the tuck on the front face of a paint film by the hardenability constituent (adhesiveness) may disappear was measured.
- (2) Solvent resistance of the hardening film : with the cloth with which the methyl ethyl ketone sinks in, after scraping the hardening film in a test piece (I), the surface state was observed, and the case where "O", a scratch, etc. were accepted in the case where change is not accepted was made into "x."
- (3) Transparency of the hardening film : the hardening film (1 micrometer of thickness) in a test piece (I) was observed by viewing, and the case where there was a part by which "O" and transparency are spoiled in the case where the membranous whole surface has uniform transparency was made into "x."
- (4) Adhesion of the hardening film to a base material : JIS K According to 5400, about the hardening film in a test piece (I), 100 grids were built with the cross cut of 1mm spacing, and the number of the pieces of the film which remain in a base material was measured by the friction test by adhesive tape. The case where they were "O" and 99 pieces or less about the case where the number of the pieces of the residual film is 100, as evaluation was made into "x."
- (5) Thick-film admissibility (existence of crack initiation) : the existence of a crack was checked by viewing

about the hardening film (0.5 micrometers of thickness, 2.0 micrometers of thickness) in a test piece (II).

(6) The pencil degree of hardness of the hardening film : it is JIS about the hardening film in a test piece (I). K It measured according to 5400.

(7) The refractive index of the hardening film : it asked for the refractive index in the wavelength of 589nm about the hardening film in a test piece (II) using the ellipsometer.

[0057]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
(A) 成分	a-1 *1)	50	30	10	50	—	—	50	10	50	50	10	50	—
	a-2 *2)	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	a-3 *3)	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
(B) 成分「イルガキュア184」		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C) 成分	PT-1	50	70	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
	PT-2	—	—	—	50	90	90	—	—	—	—	—	—	—
	PT-3	—	—	—	—	—	—	50	90	—	—	—	—	—
	PT-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	225	—	—
	PT-5	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—
比較用ポリチタノキサン T-1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
メチルイソブチルケトン (溶剤)		200	200	200	200	180	200	200	200	200	—	—	200	200
光硬化性 (タック消失光量) J/cm <sup>2</sup>		0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	5以上	5以上
硬化膜の耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○
硬化膜の透明性		○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	—	—
基材に対する硬化膜の密着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
厚膜許容性 (クラックの有無)	膜厚0.5 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	膜厚2.0 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
硬化膜の鉛筆硬度		3H	3H	4H	3H	3H	3H	2H	4H	HB	2H	3H	HB	3H
硬化膜の屈折率		1.77	1.81	1.83	1.77	1.81	1.82	1.75	1.85	1.61	1.72	1.78	1.82	1.86

[0058] \*1)] made from acrylate "ARONIKKUSU TO-1317" [Toagosei Chemistry

\*2)] by reactant oligomer "ACA 200" [Daicel Chemical Industries, Ltd.

\*3)] by vinyl ether "VECTOMER 4010" [Allied Signal, Inc.

[0059]

[Effect of the Invention] According to the hardenability constituent of this invention, by the outstanding hardenability (especially photoresist), even if it is under a low temperature condition (for example, 20-150 degrees C), a hardened material can be obtained by short time amount (for example, for [ 1 second - ] 30 minutes). According to the hardenability constituent of this invention, highly (1.70 or more [ 1.65 or more / for example, / especially ]), a refractive index is excellent in transparency, has a proper degree of hardness (pencil degree of hardness more than H), and can obtain efficiently the hardened material excellent also in many properties, such as adhesion with a base material, and solvent resistance. According to the hardenability constituent of this invention, the big hardening film (1 micrometers or more) of thickness can be formed, without producing faults, such as a crack. According to the hardenability constituent of this invention, the optic of the shape of the shape of a thin film and sheet metal can be manufactured efficiently.

[Translation done.]